

БЕГЖАНОВА Г.Б.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ «ФОСФОЗОЛ» НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Особливості процесу гідратації і твердіння портландцементу в присутності штучно синтезованих добавок " Fosfozol " ( "фосфогіпс - зольних" ) на фізико - хімічних властивостей цементу, утворює композиційного матеріалу .

**Ключові слова:** техногенний сировину , фосфогіпс , золошлаків , мінеральна композиція , автоклавирование , активна мінеральна добавка « Фосфозол » , композиційний цемент , економія клінкеру , зниження собівартості , поліпшення екології .

Особенности процесса гидратации и твердения портландцемента в присутствии искусственно синтезированных добавок " Fosfozol " ("фосфогипс - зольных") на физико - химических свойств цемента, образующего композиционного материала.

**Ключевые слова:** техногенное сырье, фосфогипс, золошлак, минеральная композиция, автоклавирование, активная минеральная добавка «Фосфозол», композиционный цемент, экономия клинкера, снижение себестоимости, улучшение экологии.

The features of the hydration process and hardening of Portland cement in the presence of an artificially synthesized additives "Fosfozol" ("phosphogypsum-ash") on the physico-chemical properties of the cement forming the composite.

**Keywords:** technogenic raw materials, phosphogypsum, ash, mineral composition, autoclaving, active mineral additive "Fosfozol" composite cement clinker savings, cost savings, environmental improvement

**Введение.** В Узбекистане организован выпуск нового вида активной минеральной добавки «Фосфозол», получаемой путем гидротермальной обработки в автоклаве смеси фосфогипса с золошлаком. Предполагается, что при введении добавки «Фосфозол», присутствующие в его составе гидратные минералы служат «кристаллической затравкой», способствующей ускорению процесса гидролиза и гидратации клинкерных минералов, формированию структуры и набора прочности цементного камня. Для научного обоснования механизма влияния добавки «Фосфозол» на физико-механические свойства цемента, необходимо проведение комплексных физико-химических исследований и изучить кинетику гидратации добавочных цементов с новой добавкой.

Исследования физико-химических свойств цементов, содержащих добавку «Фосфозол», позволят раскрыть механизм действия этой добавки на процессы гидратации и твердения с последующим определением возможного состава образующихся комплексных соединений и гидратных новообразований, и выявлением условий формирования прочной структуры затвердевшего цементного камня. Изучение гидратации цементного камня во времени, дают возможность определить

устойчивость, возникающих новообразований, и, в случае применения этих цементов для изготовления бетонов, прогнозировать их основные свойства (плотности, прочности, атмосферостойкости, морозостойкости, др.), которые в условиях эксплуатации определяют долговечность бетона.

**Экспериментальная часть.** В исследованиях использованы методы химико-аналитического, физико-механического (по методикам ГОСТ 310.1–310.4), рентгенофазового (на установке «ДРОН-2») и дифференциально-термический (на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей) анализов. Для получения цементов с добавкой «Фосфозол», в качестве матрицы использован портландцементный клинкер. Показатели прочности добавочных цементов сравнивались с прочностью бездобавочного цемента ПЦ 400 Д0.

**Результаты и обсуждение.** Дифрактограмма «Фосфозол»а представлена широким спектром четких аналитических линий продуктов химического взаимодействия минералов золошлака и фосфогипса: минералов гипса (двуводные, полуводные сульфаты кальция), так и гидратных новообразований гидросульфаталюминатных и гидросиликатных структур (рис.1).

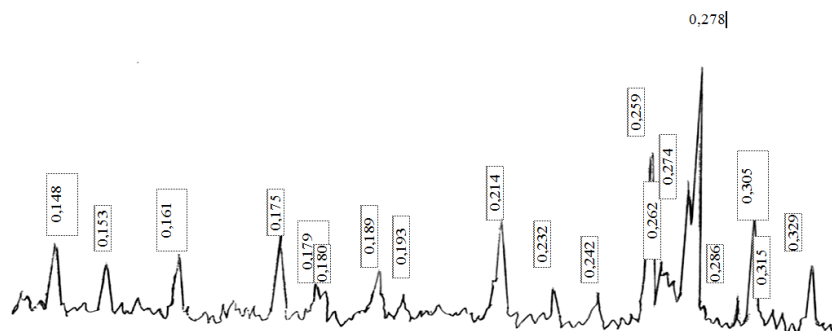


Рис.1 – Дифрактограмма добавки «Фосфозол»

По химической активности добавка «Фосфозол» относится к группе искусственных (техногенных) алюмосиликатных кислых гидравлических добавок, которые повышают структурную плотность и антикоррозионные свойства цементного камня.

Химические составы добавочных цементов, содержащих от 15 до 35% добавки «Фосфозол» приведены в табл.1, а результаты определения их сроков схватывания – в табл.2.

Таблица 1 –Химический состав опытных цементов

Условное обозначение цементов	Содержание массовой доли оксидов, %							
	П.п.п	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
ПЦ-Д0	1,66	20,62	5,00	4,52	60,84	3,77	3,22	-
ПЦ-Ф15	1,66	24,54	7,00	4,33	54,68	3,44	2,33	0,25
ПЦ-Ф20	3,00	25,20	7,40	4,17	50,24	3,28	2,69	0,33
ПЦ-Ф25	2,71	27,23	8,16	4,01	49,63	3,10	3,06	0,41
ПЦ-Ф30	3,26	27,46	8,67	3,85	47,38	2,98	3,43	0,50
ПЦ-Ф35	3,67	29,67	8,92	3,69	43,47	2,75	3,80	0,57

Таблица 2 – Результаты определения сроков схватывания цементов с добавкой «Фосфозол»

Условное обозначение цементов	Проход через сито с сеткой № 008, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, h-min		Интервал от начала до конца схватывания, min	Равномерность изменения объема
			Начало	Конец		
ПЦ-Д0	90	25,15	2-45	4-25	90	Выдержал
ПЦ- Ф15	98	26,85	3-15	6-15	150	Выдержал
ПЦ- Ф20	97	28,00	3-10	5-00	110	Выдержал
ПЦ- Ф25	94	27,43	3-00	7-35	280	Выдержал
ПЦ-Ф30	96	28,00	2-30	6-15	165	Выдержал
ПЦ-Ф35	95	29,15	2-20	6-05	165	Выдержал

Данные табл.2 показывают, что введение (15-35)% «Фосфозол» в портландцемент, повышает водопотребность цементного теста нормальной густоты от 26,15 % до 29,15. Увеличение водопотребности цементного теста добавочных цементов объясняется повышенным содержанием в них алюминатных фаз и более тонкой степенью измельчения по сравнению с цементом ПЦ-Д0. Так, содержание оксидов алюминия в цементах с Фосфозолом составляет (7,00 -8,92) %, а в бездобавочном цементе – 5,00 % по массе (табл. 4.3). Сравнительный (с цементом ПЦ-Д0) анализ определения сроков схватывания исследуемых цементов показал, что скорости начальных реакций с водой цементов с добавкой «Фосфозол», мало отличаются от скорости реакций бездобавочного цемента. Процесс начала схватывания цементов ПЦ-Ф15, ПЦ-Ф20, ПЦ-Ф 25 удлиняется на (15-30) min. Очевидно, это связано с тем, что продуктами гидратации гипсосодержащего вяжущего (ПЦ-Д0) являются соединения более труднорастворимыми

(ТГСАК-гидросульфалоюминат кальция трехсульфатной формы), которые кристаллизуются быстрее, а в цементах (ПЦ-Ф-15, ПЦ-20, ПЦ-Ф25), в составе которых присутствуют гидросульфалоюминаты как трехсульфатной (ТГСАК), так и низкосульфатной (ГСАК) форм в оптимальном соотношении, схватываются медленнее. В цементах, содержащих 30, 35 % добавки, схватывание наступающее на (15-20)min быстрее, объясняется более высоким содержанием в них гидросульфалоюминатных фаз.

Отличительная особенность цементов с добавкой «Фосфозол» проявилась при определении конца схватывания, максимальная продолжительность которого составила более 7 часов, по сравнению с цементом ПЦ-Д0, имеющим конец схватывания - 4 часа 25 минут. Однако, следует отметить, что все цементы с добавкой «Фосфозол» по срокам схватывания соответствуют требованиям ГОСТ 10178 и, следовательно, могут использоваться для дальнейших испытаний по определению прочностных

показателей, кинетике набора прочности во времени и долговечности.

На рисунке 2, показана кинетика набора прочности цементов с введением (15-35) % добавки «Фосфозол» при твердении до 28 сут, а на рисунках 3 и 4 - в возрасте от 28 до 360 сут. Скорость твердения цементов ПЦ-Д0, ПЦ-Ф15, ПЦ-Ф20 во времени практически одинаковая. Так, к 28 сут. твердения прочность этих цементов соответствует марке 400, а в возрасте 360 сут - 600. Рост прочности цементов с добавкой (25-35) % «Фосфозол» носит несколько замедленный характер (рис. 3 и 4). Прочность цемента ПЦ-Ф25 к 28 сут. составила 38,2 МПа. Однако, в период от 28 до 360 сут этот цемент набрал прочность (59,8 МПа), что соответствует марке 600. Интенсивный набор прочности цементов с добавкой (30-35) % «Фосфозол» наблюдается в период от 28 до

90 сут (рис.4). При этом, прочность цементов в возрасте 90 сут. составила 43,0 МПа и 41,8 МПа соответственно для ПЦ-Ф30, ПЦ-35. К 180 сут. твердения прочность цементов резко снижается до 33,5 МПа и 37,5 МПа, что, возможно, связано с фазовым превращением комплексных соединений, образующихся при гидратации и твердении цемента с повышенным содержанием добавки. В дальнейшем процесс фазовых превращений сопровождается уплотнением и упрочнением структуры цементного камня, что приводит к интенсивному повышению прочности цементов ПЦ-Ф30, ПЦ-35. Поэтому исследуемый цемент, содержащий 35 % добавки «Фосфозол» (ПЦ-Ф35), в возрасте 360 сут. приобретает прочность 58,2 МПа.

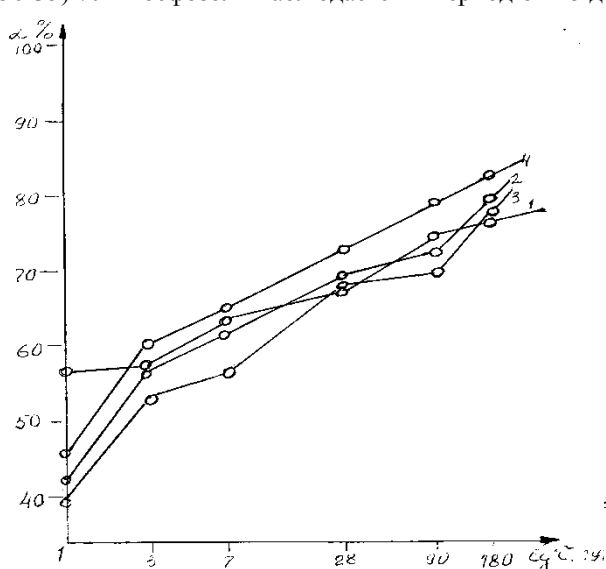


Рис. 3. – Кинетика набора прочности цементов при твердении до 28 суток:  
1-ПЦ-Д0; 2- ПЦ-Ф15; 3- ПЦ-Ф20; 4-ПЦ-Ф25; 5-ПЦ-Ф30;  
6-ПЦ-Ф-35

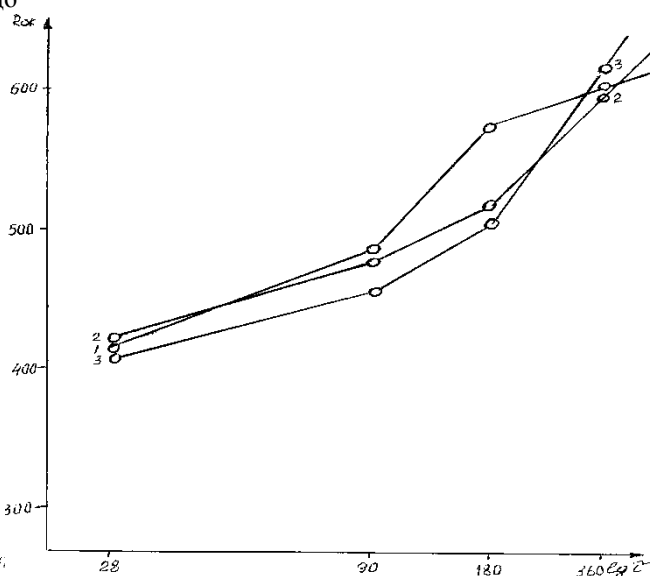


Рис. 4. – Кинетика набора прочности цементов с (15-20) % добавкой «Фосфозол» от 28 до 360 суток:  
1-ПЦ-Д0; 2- ПЦ-Ф15; 3- ПЦ-Ф20

Степень гидратации цементов с добавкой «Фосфозол» в сравнении с бездобавочным цементом ниже только до 28 сут твердения. В более поздние сроки (от 28 до 90 сут) она практически не отличается от цемента ПЦ 400 Д0. Наибольшую гидратационную активность показал цемент с добавкой 25% «Фосфозол». Его степень гидратации после 3-х суток твердения выше, чем у всех остальных цементов (рис 6). Однако, на кривой набора прочности этого цемента в период от 90 до 180 сут твердения отмечено снижение прочности до 38,1 МПа, а затем интенсивное ее повышение, достигающее к 360 суткам твердения 59,8 МПа. На дифрактограммах образца ПЦ-Ф20 во все сроки гидратации наблюдается линия с дифракционным отражением 0,329 nm, которую

можно отнести к гидросиликатам кальция тоберморитовой группы типа  $(C_5S_6H)$ . Плохо закристаллизованные гидросиликаты  $(C-S-H)$  с отражениями  $d/n=(0,252; 0,215; 0,192; 0,176; 0,161)$  nm, отмечены в начальные сроки гидратации. В более поздние сроки (7, 28 суток) почти все линии продуктов гидратации и клинкерных минералов представлены размытыми максимумами или совсем отсутствуют, что характерно для образующейся гелеобразной массы. На кривой ДТА цементного камня ПЦ-Ф20, обнаружены множество экзотермических эффектов при 238,327, 342, 406, 418, 429, 438, 542, 584, 665°C, которые можно отнести к образованию разного рода силикатов кальция после потери воды тоберморитовым гелем.

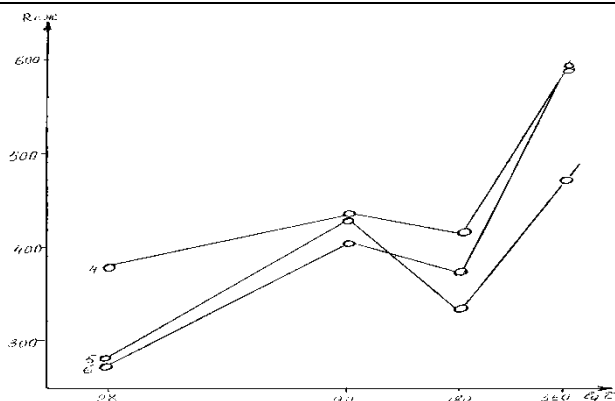


Рис. 5. – Кинетика набора прочности цементов с добавкой (25-35) % «Фосфозол» при твердении от 28 до 360 сут.  
1-ПЦ-Д0; 2- ПЦ-Ф25; 3- ПЦ-Ф30; 4-ПЦ-Ф35

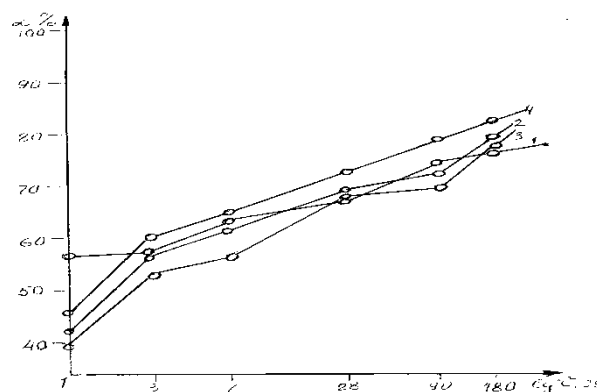


Рис.6. – Степень гидратации цементов в возрасте до 180 суток:  
1-ПЦ-Д0; 2-ПЦ-Ф15; 3-ПЦ-Ф20; ПЦ-Ф25

В более поздние сроки уплотнение геля и значительная прочность негидратированных зерен ( $C_2S$ ), прочно вошедших в состав кристаллического каркаса цементного камня, обеспечивает высокую прочность цемента, что хорошо согласуется с результатами В.В. Тимашева, отметившего замедляющего влияния минерала  $C_2S$  на процесс твердения портландцемента, тем в большей степени, чем выше его содержание. При этом нарастание прочности системы такой структуры, должно происходить непрерывно и более интенсивно, чем цементного камня без добавок [2]. Действительно, нарастание прочности цементов с оптимальным содержанием добавки (15-20) % в поздние сроки происходит непрерывно и более интенсивно, чем цемента ПЦ 400 Д0. Эндозффекты при  $(420-520)^{\circ}C$  указывают на потерю массы высокоосновными гидросиликатами, а при  $(520-760)^{\circ}C$  – на дегидратацию различных модификаций гидросиликатов.

Наблюдаемые на кривой ДТА экзотермические эфффекты при  $273^{\circ}C$  и  $451^{\circ}C$ , возможно обусловлены фазовыми превращениями дегидратированных минералов с кристаллизацией новых соединений. Общая убыль массы в диапазоне температур на кривой ТГ составила 17,52 %.

На дифференциально - термических кривых нагревания гидратированного образца цемента ПЦ-Ф20, обнаружены множество экзотермических эфффектов при 238, 327, 342, 406, 418, 429, 438, 542, 584,  $665^{\circ}C$ , которые можно отнести к формированию разного рода силикатов кальция после потери воды тоберморитовым гелем и других гидросиликатных соединений. Как известно, тоберморитовый гель образуется в цементном тесте при нормальной температуре в процессе гидратации высокоосновных ( $C_3S$ ) и низкоосновных ( $C_2S$ ) силикатов кальция. Дегидратация геля происходит при температуре более  $300^{\circ}C$ , о чем свидетельствуют, наблюдаемые на кривой ДТА довольно большие пики эндотермических эфффектов в области от 360 до  $520^{\circ}C$ . Образование повышенного количества геля, по сравнению с цементом ПЦ-Д0, очевидно связано с

введением в состав цемента добавки «Фосфозол», который содержит в своем составе низкоосновные силикаты и гидросиликаты кальция.

Таким образом, проведенными физико - химическими исследованиями установлено, что фазовый состав продуктов гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» не отличается от состава продуктов гидратации бездобавочного цемента. Каких-либо новых продуктов гидратации при твердении исследуемого цемента не обнаружено. В отличие от контрольного цемента, при гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» наблюдается образование гелеобразных продуктов гидратации - низкоосновных гидросиликатов кальция уже в начальные сроки твердения. Степень гидратации цементов, содержащих (15-20) % с добавки «Фосфозол» в сравнении с бездобавочным цементом, ниже только в начальный период твердения. В сроки (от 28 до 90 суток) степень гидратации цементов с добавкой не отличается от бездобавочного цемента ПЦ-Д0).

Полученные данные хорошо согласуются с научными трудами В.В. Тимашева, который описал влияние различных добавок на гидратацию портландцемента. Изучая влияние добавок, вводимых в состав портландцемента, В.В. Тимашев пришел к выводу, что введение в состав портландцемента минерала  $C_2S$  приводит к замедлению твердения системы, в тем большей степени, чем выше содержание добавки. Отрицательное влияние этой добавки на активность цемента сказывается лишь в течение начальных сроков твердения (1-7) суток; к 28 сут. прочность цементов, содержащих  $C_2S$  в количестве (3-10) %, превышает значение прочности исходного портландцемента на (5-12)%. Продуктами гидратации добавки в цементе (также как и в исходном цементе) является гелеобразная масса. Влияние добавки  $C_2S$  в процессе гидратации и твердения, состоит в том, что гелеобразные продукты гидратации минерала адсорбируют ионы  $Ca^{2+}$  из пересыщенного раствора и способствуют тем самым сохранению активности взаимодействия с водой других клинкерных минералов в течение

продолжительного времени. В последующем же уплотнение геля и значительная прочность негидратированных зерен  $C_2S$ , прочно вошедших в состав кристаллического каркаса цементного камня, наряду с остальными соединениями, обеспечивает высокое сопротивление сжимающим усилиям. Как предполагает В.В.Тимашев, нарастание прочности системы такой структуры, должно происходить непрерывно и более интенсивно, чем цементного камня без добавок.

Следовательно, принимая во внимание исследования В.В. Тимашева можно утверждать, что содержащиеся в составе исследуемой добавки «Фосфозол», низкоосновные силикаты и гидросиликаты кальция, определяют протекание процессов гидратации в твердеющей системе цементной дисперсии, выполняя роль центров кристаллизации. Так как, добавка «Фосфозол состоит из сульфатсодержащих минералов (двуводных, полуводных сульфатов кальция), а также содержит гидратные новообразования гидросульфатоалюминатных и гидросиликатных структур, то в зависимости от количества введения в цемент добавки, содержание указанных новообразований цемента составляет в пределах (14,0-16,5) %.

**Выводы.** Фазовый состав продуктов гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» не отличается от состава продуктов гидратации бездобавочного цемента. При гидратации цемента с добавкой «Фосфозол» уже в начальные сроки твердения образуются кристаллические и гелеобразные продукты, представленные гидросульфатоалюмина-тами и низкоосновными гидросиликатами кальция. Степень гидратации цементов с добавкой «Фосфозол», в сравнении с

бездобавочным цементом, ниже только в начальный период твердения. В более поздние сроки степень гидратации цементов с добавкой и без добавки, почти не отличается. Содержащиеся в «Фосфозол» продукты автоклавной обработки, выполняя роль центров кристаллизации, определяют протекание процессов гидролиза и гидратации твердеющей цементной дисперсии. В связи с тем, что добавка «Фосфозол» состоит из сульфатсодержащих минералов, а также содержит гидратные новообразования гидросульфатоалюминатных и гидросиликатных структур, то при его использовании для регулирования сроков схватывания в цемент гипсовый камень не вводится.

#### Список литературы

1. F.B. Atabaev, N.A. Mironyuk, M.I. Iskandarova. Технология производства модифицированного фосфогипса и его применение при производстве портландцемента // PPM -2015 Интернациональные пористые порошковые материалы.. 15-18 сентябрь 2015г. Измир - Турция-С- 326-330.
2. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов.-М. «Наука», 1986 г.

#### References (transliterated)

1. F.B. Atabaev, N.A. Mironyuk, M.I. Iskandarova. The production technology of the modified phosphite and its application by production of portlandcements // PPM-2015. International POROUS POWDER MATERIALS. CESME – IZMIR /TURKEY. 15-18 September, 2015. P-326-330
2. Timashev VV Selected works. Synthesis and hydration binders materialov. -Moscow . "Science" , 1986

Поступила (received) 05.06.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Фізико - хімічні властивості портландцементів, що містять «фосфозол» - новий вид композиційної гідралічної добавки техногенного походження / Г.Б.Бегжанова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 20-25. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Физико-химические свойства портландцементов, которые содержат «фосфозол» – новый вид композиционной гидравлической добавки техногенного происхождения / Г.Б.Бегжанова// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 20-25. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Physico-chemical properties of portland cement, which contain "fosfozol" – a new kind of composite additives hydraulic technogenic origin /G. B. Begzhanova // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.20-25. – Bibliogr.: 2. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Бегжанова Гулрух Бахтияровна** - кандидат технических наук. Институт Общей Неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, старший научный сотрудник Научно Исследовательский и Испытательный Центр «Стром», тел: (93) 5621606, e-mail: gulrukh-begzhanova@rambler.ru

**Бегжанова Гулрух Бахтияровна** - кандидат технічних наук . Інститут загальної Неорганічної хімії Академії Наук Республіки Узбекистан , старший науковий співробітник Науково Дослідницький і Випробувальний Центр «Стром» , тел : (93) 5621606 , e mail : gulrukh-begzhanova@rambler.ru

**Begzhanova Gulruh Bahtiyarovna** - Candidate of Technical Sciences . Institute of General Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan , a senior fellow at the Scientific Research and Test Center " Strom ", tel : (93) 5621606 , e mail: gulrukh-begzhanova@rambler.ru